

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195502

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-370652

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : AKAGI RYUICHI

NAKANISHI KUNIYUKI

(54) NONAQUEOUS SYSTEM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase adhesion of a sintered body to a current collector and to enhance charging/discharging cycle characteristics by forming a first coating film containing pitch direct on the current collector, a second coating film containing more amount of pitch on the first coating film, and sintering these coating films under a non-oxidizing atmosphere to unite the coating films with the current collector.

SOLUTION: In a negative electrode, a first coating film contains no or little pitch or carbon powder produced from the pitch, and adhesion of a sintered body to a current collector is increased. Since a second coating film has a larger content of pitch or the carbon powder produced from the pitch than the first coating film, it is easily graphitized by heat treatment, specific surface area of the carbonaceous material can be made small to retard irreversible reaction caused by side reaction such as decomposition of an electrolyte. The second coating film gives high conductivity to silicon which is an active material by heat treatment to develop high charge/discharge cycle characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195502

(P2000-195502A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-370652	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成10年12月25日 (1998.12.25)	(72) 発明者	赤木 隆一 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 社研究所内
		(72) 発明者	中西 邦之 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会 社研究所内
		(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素を活物質として含む焼結体からなる負極において、集電体と焼結体との密着性を向上した非水系二次電池用負極及びその製造方法、そして充放電のサイクル特性の優れた非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ又は炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜とを形成し、非酸化雰囲気下で焼結させ、集電体と一体化させて負極を作製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素と炭素質材料とを含む負極であって、集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ又は上記炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜とを形成し、非酸化雰囲気下で焼結させ、上記集電体と一体化してなる非水系二次電池用負極。

【請求項2】 ケイ素と炭素質材料とを含む負極の製造方法であって、集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜を形成する工程と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ又は上記炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜を形成する工程と、第1及び第2の塗膜を非酸化雰囲気下で焼結させて、上記集電体と一体化させる工程とからなる非水系二次電池用負極の製造方法。

【請求項3】 ケイ素と炭素質材料を含む負極であって、集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ又は上記炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜とを形成し、非酸化雰囲気下で焼結させ、上記集電体と一体化してなる負極と、主にリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、リチウムイオン導電性の非水電解質とからなる非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ケイ素を負極活物質とする非水系二次電池用負極及びその製造方法、そしてその負極を用いる非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、リチウムイオンを挿入放出可能な正極活物質及び負極活物質を含む高容量なリチウム二次電池が注目されている。負極活物質としては焼成炭素質材料が負極として実用化されているが、一層の高容量を有する負極活物質が求められている。

【0003】 焼成炭素質材料より高容量が期待できるケイ素又はその化合物を負極活物質として用い、負極を構成する試みがなされている。例えば、特開平7-29602号公報には、 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$)を負極活物質として用い、導電材の黒鉛と結着剤を加え成型してペレットとし、導電性接着剤を集電体として負極を製造する方法が、また特開平5-74463号公報には、シリコン単結晶を活物質として用いニッケルメッシュで包むことにより負極を製造する方法が開示されている。

【0004】 また、本出願人は、WO98/24135号公報において、ケイ素と炭素質材料との複合体からなる焼結体を負極に用いることを提案している。ケイ素又はその化合物と、加熱処理により炭化可能な有機材料及び／又は炭素質材料とを非酸化雰囲気下で加熱することにより、ケイ素と炭素質材料が複合した焼結体が得ら

れる。焼結体を用いることにより、活物質の充填密度が上がるため、電池の体積当りの容量の向上が期待できる。また、炭素質材料が導電材として機能し、負極の電気抵抗が低下するため、電池の内部抵抗の低減が期待できる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ケイ素と炭素質材料との複合体からなる焼結体を用いる負極の改良に関するものであり、さらに詳しくは上記焼結体と集電体との密着性が向上し、充放電のサイクル特性に優れた非水系二次電池用負極及びその製造方法、そしてその負極を用いた非水系二次電池を提供することを目的とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、集電体上に塗膜を形成後、非酸化雰囲気下で焼結してケイ素と炭素質材料を含み、集電体と一体化してなる負極を作製する際、集電体直上の塗膜中のピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末の含有量が低い或いは含まない場合、集電体と焼結体との密着性が向上し、充放電のサイクル特性が向上することを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】 すなわち、本発明の非水系二次電池用負極は、ケイ素と炭素質材料を含む負極であって、集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ又は上記炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜とを形成し、非酸化雰囲気下で焼結させ、上記集電体と一体化してなることを特徴とする。

【0008】 第1の塗膜は、ピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まないため、焼結体と集電体との密着性を向上させることに寄与する。一方、第2の塗膜はピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末の含有量が多いため、加熱処理により黒鉛化し易く、炭素質材料の比表面積を小さくでき、電解液の分解等の副反応による不可逆容量の抑制に寄与する。さらに、第2の塗膜は加熱処理により、活物質であるケイ素に高い導電性を賦与することができることから、優れた充放電のサイクル特性の発現に寄与する。

【0009】 したがって、集電体上の塗膜を第1と第2の塗膜とで構成することにより、集電体と焼結体との接触面積が増大し、集電体と焼結体との間の接触抵抗が減少することにより、充放電のサイクル特性の向上が達成できたものと考えられる。

【0010】 一方、塗膜を単一の塗膜で形成し、かつピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末がその塗膜の中に所定量以上存在する従来の方法では、焼結体と集電体との密着性が低く、充放電のサイクル特性の向上は困難であった。

【0011】 また、本発明の非水系二次電池用負極の製造方法は、ケイ素と炭素質材料とを含む負極の製造方法であって、集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする

炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜を形成する工程と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ又は上記炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜とを形成する工程と、第1及び第2の塗膜を非酸化雰囲気下で焼結させて、上記集電体と一体化させる工程とからなることを特徴とする。

【0012】また、本発明の非水系二次電池は、ケイ素と炭素質材料を含む負極であって、集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ又は上記炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜とを形成し、非酸化雰囲気下で焼結させ、上記集電体と一体化してなる負極と、主にリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、リチウムイオン導電性の非水電解質とからなることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の非水系二次電池用負極は、以下に述べる方法で製造することができる。すなわち、ケイ素又はその化合物とピッチ及び炭素材料とからなる混合物を、バインダーを溶解した溶剤に分散させて塗液を調製し、金属箔からなる集電体上に塗布し、乾燥して溶媒を除去し第1層の塗膜を形成する。次に、上記の塗液にピッチを添加し分散後、第1の塗膜の上に塗布し、乾燥して溶媒を除去し第2の塗膜を形成する。続いて、窒素、アルゴン気流下等の非酸化雰囲気下で集電体の融点以下の温度で、塗膜を加熱処理し、集電体と一体化した焼結体からなる負極を得る。

【0014】また、ケイ素又はその化合物とピッチ及び炭素材料とからなる混合物を、非酸化雰囲気下で加熱処理して、ケイ素とピッチの炭化物及び炭素材料とからなる複合粉末を調製し、この複合粉末を原料として、塗液を調製することも可能である。また、ピッチの代わりにピッチコークス等のピッチの炭化物を用いて塗液を調製しても良い。

【0015】また、第1の塗膜に含まれるピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末の含有量は、20重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。この範囲であれば、集電体との密着性を低下させることなく、充放電のサイクル特性を向上できる。また、第2の塗膜中のピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末の含有量は、第1の塗膜に含まれるより少ない量であり、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10から30重量%である。この範囲であれば、高い充放電のサイクル特性を確保できる。

【0016】上記の方法で製造された負極は、正極、セパレータ、負極そして集電体の順に積層され、所定電池容器内に収容され、電解液を注入後、電池容器が密閉されて、電池が製造される。

【0017】本発明の活物質としてのケイ素を得るには、結晶質、非晶質のケイ素（単体）、ケイ素を含む化

合物のいずれも用いることができる。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物等の非酸化雰囲気下で分解又は還元されてケイ素に変化し得る材料が挙げられる。これらの中でも、特にケイ素（単体）が好ましい。ケイ素粉末の純度は特に限定されるものではないが、十分な容量を得るためケイ素含有率90重量%以上であることが好ましく、経済性から99.999重量%以下のものが好ましい。ケイ素粉末の粒子径は特に限定されないが、ハンドリングや原料価格、負極材料の均一性の観点から、平均粒子径0.01 μ m以上100 μ m以下のものが好ましい。

【0018】また、本発明に用いるピッチとしては、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ等の石油、石炭の熱分解により得られるピッチが挙げられる。さらに、本発明に用いるピッチは、本発明における塗膜の加熱処理温度範囲内において、得られた炭化物のX線回折法による面間隔（d002）が0.32~0.395nmで、c軸方向の結晶の大きさが1.5nm以上であることが好ましい。

【0019】また、負極の集電体としては、銅が好ましい。そのため、塗膜の加熱処理温度は銅の溶融しない1000℃以下であって、ピッチの導電性が発現し始める600℃以上の温度が好ましい。

【0020】また、ピッチを原料とする炭素粉末を含む複合粉末を原料として塗液を調製する場合には、この複合粉末はケイ素が溶融しない範囲で十分な焼結が起こる範囲、すなわち600~1400℃、好ましくは800~1200℃で加熱処理することにより調製する。

【0021】また、本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 MnO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。

【0022】また、本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

【0023】

【実施例】実施例1. 市販の純度99%、平均粒径1 μ mの結晶質ケイ素粉末と、黒鉛とピッチ樹脂とをそれぞれ78、20、2重量%となるように混合した混合粉末を、結着剤であるポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後80℃にて乾燥し、第1の塗膜を形成

5

した。さらに、上記スラリーにピッチ樹脂を再度追加混合しピッチの含有量を15重量%にしたスラリーを第1の塗膜に再塗布後、80℃にて乾燥し第2の塗膜を形成し、20mm×40mmに切り抜き、平板プレス機で圧着した。この塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱した。

【0024】炭酸リチウム Li_2CO_3 と炭酸コバルト CoCO_3 を秤量して等モル比とし、イソプロピルアルコールを用いてボールミルで湿式混合した後、溶媒を蒸発させて800℃で1時間仮焼した。仮焼粉を振動ミルで再粉砕した後、成型圧 1.3 t/cm^2 で20mm×40mm、厚さ0.5mmのペレットに加圧成型した後、800℃で10時間焼成したものを正極とした。

【0025】電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 を1mol/l溶解したものをを用いた。上記の正極と負極とをセパレータを介して積層し、電解液を含浸させ、角型電池を作製した。作製した角型電池は、室温で一昼夜放置した後、負極に対する電流密度が40mA/gの条件で、リチウムイオンの挿入・放出処理を行った後、20mA(150mA/g)の電流値で充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0026】実施例2。市販の純度99%、平均粒径1 μm の結晶質ケイ素粉末と、黒鉛とピッチ樹脂とをそれぞれ78、20そして2重量%となるように混合後、窒素雰囲気下1100℃、3時間で焼成した。乾式粉碎して、ケイ素と炭素質材料との複合粉末を得た。この複合粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後80℃にて乾燥し第1の塗膜を形成した。さらに、上記複合粉末にピッチ樹脂を再度追加混合しピッチの含有量を15重量%にし、ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、第1の塗膜上に再塗布後、80℃にて乾燥し第2の塗膜を形成し、20mm×40mmに切り抜き平板プレス機で圧着した。この塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱した。実施例1の方法と同様にして、正極の作製、電解液の調製そして充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0027】比較例1。市販の純度99%、平均粒径1 μm の結晶質ケイ素粉末と、黒鉛とピッチ樹脂とをそれぞれ78、20、2重量%となるように混合した混合粉

6

末を、結着剤であるポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後80℃にて乾燥し、20mm×40mmに切り抜き、平板プレス機で圧着した。この塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱したものを負極とした。実施例1の方法と同様にして、正極の作製、電解液の調製そして充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0028】比較例2。市販の純度99%、平均粒径1 μm の結晶質ケイ素粉末と、黒鉛とピッチ樹脂とをそれぞれ78、7そして15重量%となるように混合後、窒素雰囲気下1100℃、3時間で焼成した。乾式粉碎して、ケイ素と炭素質材料との複合粉末を得た。この複合粉末をポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後80℃にて乾燥後、20mm×40mmに切り抜き、平板プレス機で圧着した。この塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱したものを負極とした。実施例1の方法と同様にして、正極の作製、電解液の調製そして充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0029】比較例3。市販の純度99%、平均粒径1 μm の結晶質ケイ素粉末と、黒鉛とピッチ樹脂とをそれぞれ78、20そして2重量%となるように混合後、窒素雰囲気下1100℃、3時間で焼成した。乾式粉碎して、ケイ素と炭素質材料との複合粉末を得た。さらに、上記複合粉末にピッチ樹脂を追加混合し、ピッチの含有量を30重量%とし、ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を加えてスラリー状にし、銅箔に塗布後80℃にて乾燥し、20mm×40mmに切り抜き、平板プレス機で圧着した。この塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱したものを負極とした。しかし、塗膜が集電体から剥離したため、充放電試験を行うことはできなかった。

【0030】実施例1及び実施例2は、第1の塗膜を形成するに際し、それぞれピッチを用いる例と、ピッチを原料とする炭素粉末を用いる例を示したもので、いずれにおいても優れたサイクル特性が得られた。一方、単一の塗膜の場合、比較例1～3に示すように、実施例1及び2に比べサイクル特性は大きく低下し、またピッチの含有量が大きくなると、塗膜が集電体から剥離した。

【0031】

【表1】

	塗膜密着性	1サイクル目の放電容量 (mAh)	50サイクル目の放電容量 (mAh)
実施例1	良好	60	50
実施例2	良好	60	53
比較例1	良好	60	30
比較例2	良好	60	39
比較例3	剥離	測定できず	測定できず

【0032】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、集電体と焼結体との密着性が向上し、充放電のサイクル特性の向上に寄与する非水系二次電池用負極を提供できる。

【0033】また、本発明によれば、集電体直上にピッチ又はピッチを原料とする炭素粉末を僅か或いは含まない第1の塗膜と、第1の塗膜の上に第1の塗膜よりピッチ

10 チ又は上記炭素粉末の含有量の多い第2の塗膜とを形成し、非酸化雰囲気下で焼結させることによって、集電体と焼結体との密着性が向上し、充放電のサイクル特性の向上に寄与する非水系二次電池用負極の製造方法を提供できる。

【0034】また、本発明によれば、集電体と焼結体との密着性が向上した負極を用いて、充放電のサイクル特性の向上した非水系二次電池を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA02 AA04 BB01 BB08 CC01
EE05 EE08 EE10 HH01
5H029 AJ05 AJ11 AK03 AL06 BJ12
CJ02 CJ08 CJ22 CJ28 DJ07
HJ02